Ueber einige Derivate

der

Zimmtsäure

und der beiden Glaser'schen

Monobromzimmtsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der Universität Erlangen

am 24. Januar 1888

von

Charles Card Selden

aus Erie, Penns., Ver. St. N.-A.

ELBERFELD.

Buchdruckerei von A. Fastenrath, Mäuerchenstr. 38.

1888.

Meinem theuren Onkel George Selden

in dankbarer Liebe.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0150

Die Zimmtsäure wurde schon im Jahre 1834 von Dumas und Peligot[1]) erwähnt. Im Laufe der Zeit ist diese Säure vielseitig untersucht worden und heutzutage sind von ihr, sowie von verschiedentlich substituirten Zimmtsäuren viele Derivate bekannt.

Bekanntlich erleiden gewisse carboxylhaltige Verbindungen in der Fett- sowie in der aromatischen Reihe durch einfache Destillation unter gewöhnlichem Drucke, eine Ausspaltung von Kohlensäure. Anschütz und Wirtz[2]) zeigten, dass der Phenyläther von Fumarsäure durch Erhitzen zunächst die eine Carboxylgruppe verliert unter Bildung von Zimmtsäurephenyläther, und dann die zweite unter Zurücklassen von Stilben. Dieses Verhalten des Fumarsäurephenyläthers gegen Hitze war so auffallend, dass es von Interesse schien die Reaction weiter auszudehnen, und desshalb wurde vorliegende Arbeit unternommen.

Da sich herausstellte, dass nur wenige Zimmtsäureäther der Phenole einigermassen glatte Resultate ergaben, wurde ein eingehenderes Studium der gebromten Zimmtsäuren in den Kreis der Arbeit hereingezogen. Diese Säuren sind, ihres merkwürdigen Isomerieverhältnisses halber interessant, ihre nächsten Abkömmlinge aber noch kaum untersucht. Wie wichtig gerade die Kenntniss dieser einfachsten Abkömmlinge bei derartig isomeren Säuren werden kann, zeigt sich bei der Fumar- und Maleïnsäure.

Hiernach zerfällt vorliegende Untersuchung in zwei

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. **57**. 308 und Ann. **14**. 52.

[2]) B. B. **18**. 1947.

Theile, über deren Hauptresultate bereits in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft kurz referirt wurde.[1])

I. Darstellung verschiedener Säureäther von Zimmtsäure behufs Gewinnung von neuen Kohlenwasserstoffen der Stilbenreihe.

II. Vergleichende Untersuchung von verschiedenen Derivaten der beiden Monobromzimmtsäuren.

I.

Die Phenoläther von Zimmtsäure.

Die unten beschriebenen Aether der Zimmtsäure wurden gewonnen durch die Einwirkung der verschiedenen Phenole auf ihre molekularäquivalente Menge Zimmtsäurechlorid. Dabei verlief die Reaction beinahe quantitativ.

Das Zimmtsäurechlorid wurde dargestellt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Zimmtsäure; es destillirt unter etwa 12 m. m. Druck bei 136—137° (Temperatur des Paraffinbades 154°).

1. Zimmtsäurephenyläther:

$C_6H_5 . CH=CH . COOC_6H_5$.

Werden wasserfreies Phenol und Zimmtsäurechlorid zusammengebracht, so erfolgt sofort, schon in der Kälte, eine Einwirkung, indem das feste Gemisch unter heftiger Abgabe von Salzsäure sich verflüssigt. Erst gegen Schluss ist es nöthig, Wärme anzuwenden, um die Umsetzung zu Ende zu führen. Die Beendigung der Reaction liess sich daran erkennen, dass genau ein Molekül Salzsäure abgegeben wurde. Auf 16.7 g. Zimmtsäurechlorid wurden 9.5 g. Phenol angewendet; die berechnete Menge Salzsäure betrug 3.7 g., die aufgefangene 3.4 g.

Das Reaktionsprodukt war eine orangenfarbene

[1]) B. B. **18.** 1945. und **20.** 1382.

Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrte. Um etwaiges überschüssiges Phenol oder Zimmtsäurechlorid zu entfernen, wurde es der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen; und da nichts, auch nachdem das Paraffinbad auf 200° gestiegen war (Druck 16 m. m.) überkam, wurde unter Anwendung eines Graphitbades die Destillation des Aethers selber vorgenommen. Er siedet unter etwa 13 m. m. Druck bei 205—210°.

Die Ausbeute an destillirtem Aether betrug 21.2 g statt der berechneten 22.5 g. Es blieb im Kolben ein kleiner, theerartiger Rückstand zurück. Aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirt schmilzt der Aether bei 76.5° und bildet weisse, spröde Nädelchen deren Elementaranalyse folgende Werthe ergab:

0.2497 g. Substanz lieferten 0.7349 g. Kohlensäure und 0.1257 g. Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2$	Gefunden
C 80.35	80.26 pCt.
H 5.36	5.59 „

Durch langsame Destillation bei gewöhnlichem Drucke wurde aus diesem Aether ein Kohlenwasserstoff erhalten, der sich als identisch mit Stilben erwies. Er zeigte nämlich den Schmp. 124° und ergab, mit Brom in Chloroform versetzt, das in Chloroform und Alkohol schwer lösliche, bei 235° schmelzende Stilbenbromid.

Ein Versuch zu bestimmen, ob bei der trockenen Destillation von Zimmtsäurephenyläther ein anderes Gas ausser Kohlensäure abgegeben würde.

Zu diesem Zwecke wurden 5 g. des Aethers in ein Fractionskölbchen gebracht und daraus die Luft vollständig vertrieben. Dies geschah dadurch, dass der Aether zusammengeschmolzen, sodann der Apparat siebenmal bis zu 15 m. m. Drucke ausgepumpt, und nach

jedem Auspumpen reine, trockne Kohlensäure eingeleitet wurde. Das Kölbchen wurde darauf mit einem mit Kalilauge beschickten Eudiometer in Verbindung gebracht, und Letzteres so gestellt, dass kein Druck im Innern des Kolbens war. Sobald die Hitze genügend hoch gestiegen war, dass der Aether anfing sich zu zersetzen, machte sich neben der Kohlensäure auch ein zweites, von der Kalilauge nicht absorbirtes Gas in kleinen Mengen bemerkbar, und gegen Ende der Operation wurde das noch abgegebene Gas fast gar nicht mehr aufgenommen. Diese angesammelte kleine Menge von 15 ccm. unabsorbirtes Gas liess sich, beim Herausströmen aus dem Eudiometer, anzünden, und verbrannte mit einer blauen Flamme. Wahrscheinlich lag Kohlenoxyd vor.

2. Zimmtsäure-p-kresoläther:

$C_6H_5 . CH=CH . COO[1]C_6H_4[4]CH_3$.

p-Kresol und Zimmtsäurechlorid reagiren ebenfalls, schon in der Kälte, sogleich aufeinander. Aber auch hier muss zum Schluss der Kolben erwärmt werden um die Reaction zu beendigen. Zunächst ist das Produkt flüssig, aber nach einiger Zeit, beim Erkalten, erstarrt es zu einem citrongelben, krystallinischen Körper, der unter etwa 16.5 m.m. Druck bei 230—234° siedet. Aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirt schmilzt der Aether bei 100°. Aus 17.6 g. Zimmtsäurechlorid und 11.5 g. p-Kresol wurden gewonnen 22 g. p-Kresoläther. Die theoretische Ausbeute wäre 25 g. Die Elementaranalyse des p-Kresoläthers der Zimmtsäure ergab folgende Werthe:

0.1949 g. Substanz lieferten 0.5745 g. Kohlensäure und 0.1074 g. Wasser.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$	Gefunden
C 80.67	80.39 pCt.
H 5.88	6.12 „

Durch langsame Destillation unter gewöhnlichem Drucke, entsteht aus dem Zimmtsäure-p-kresoläther, das dem Stilben sehr ähnliche p-Methylstilben, welches aus Alkohol in prachtvoll blau fluorescirenden, bei 120° schmelzenden Blättchen krystallisirt. In Chloroform mit Brom behandelt, liefert das Methylstilben ein in Chloroform leicht, in Alkohol, selbst siedendem, schwer lösliches Bromid, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 186—187° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Das so gewonnene p-Methylstilben ist offenbar identisch mit dem von Mann (B. B. **14**. 1645) aus Benzyl-p-tolylcarbinol gewonnenen p-Methylstilben.

Die Zersetzung der zwei beschriebenen Aether bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Drucke verläuft demnach hauptsächlich gemäss den folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5 . CH{=}CH . COOC_6H_5 = C_6H_5 . CH{=}CH . C_6H_5 + CO_2$$

$$C_6H_5 . CH{=}CH . COO[1]C_6H_4[4]CH_3 = C_6H_5 . CH{=}CH . [1] . C_6H_4[4]CH_3 + CO_2$$

3. Zimmtsäurethymoläther:

$$C_6H_5 . CH{=}CH . COO[2]C_6H_3 \begin{cases} [1]C_3H_7 \\ [4]CH_3. \end{cases}$$

Die Reaction zwischen Zimmtsäurechlorid und Thymol tritt bald ein, auch in der Kälte, wenn man die zwei Verbindungen gut zusammenschüttelt, aber sie geht sehr langsam vor sich bis das Gemisch gelinde erwärmt wird. Als Reactionsprodukt wird eine dicke, rothe Flüssigkeit erhalten, die nur sehr langsam zum Erstarren kommt; aber nach dem Festwerden ist der Aether krystallinisch und fast farblos; er destillirt unter etwa 16 m. m. Druck bei 239°. Mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt schmilzt der Aether bei 72—72.5°, und bei der Elementaranalyse ergab er folgende Zahlen:

0.1988 g. Substanz lieferten 0.5913 g. Kohlensäure und 0.1303 g. Wasser.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_2$	Gefunden
C 81.43	81.12 pCt.
H 7.14	7.28 „

Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck verliert dieser Ester gleichfalls Kohlensäure, aber die aus ihm erhaltenen, flüssigen Substanzen sind noch nicht näher untersucht.

4. Zimmtsäure-β-naphtoläther:

$$C_6H_5 . CH{=}CH . COO[\beta]C_{10}H_7.$$

Um die Einwirkung von Zimmtsäurechlorid auf β-Naphtol einzuleiten, muss das Gemisch im Wasserbade erwärmt werden. Die Reaction geht dabei sehr ruhig vor sich, und es bildet sich eine rothe Flüssigkeit, die beim Kaltwerden krystallinisch gesteht und gelbfarbig wird. Der Aether löst sich sehr leicht in heissem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten meistentheils wieder aus. Der also mehrmals umkrystallisirte Aether schmilzt bei 100°; er lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.1812 g. Substanz lieferten 0.5528 g. Kohlensäure und 0.0870 g. Wasser.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_2$	Gefunden
C 83.20	83.20 pCt.
H 5.11	5.33 „

Dieser Aether liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke einen in Alkohol schwer löslichen Kohlenwasserstoff in beträchtlicher Menge. Der aus Alkohol umkrystallisirte Kohlenwasserstoff bildet silberglänzende, bei 145° schmelzende Blättchen, die sich leicht in Chloroform lösen. Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0.1039 g. Substanz lieferten 0.3574 g. Kohlensäure und 0.0599 g. Wasser.

Berechnet für $C_{18}H_{14}$	Gefunden
C 93.91	93.81 pCt.
H 6.09	6.40 „

Hiernach dürfte diesem Kohlenwasserstoff die Formel $C_6H_5 . CH=CH[\beta]C_{10}H_7$ zukommen.

Das in Chloroform leicht lösliche Bromid lässt sich aus siedendem Alkohol, in dem es ausserordentlich schwer löslich ist, umkrystallisiren, und schmilzt bei 192° unter Schwarzfärbung.

5. Zimmtsäure-α-naphtoläther:

$C_6H_5 . CH=CH . COO[\alpha]C_{10}H_7$.

Es ist bei dem α-Naphtol ebenfalls nöthig Wärme anzuwenden, um die Umsetzung mit Zimmtsäurechlorid hervorzurufen. Das Rohprodukt ist sehr roth, aber nach mehrmaliger Umkrystallisation aus heissem Alkohol hat der Aether eine sehr hell braune Farbe und schmilzt bei 108°. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.2540 g. Substanz lieferten 0.7721 g. Kohlensäure und 0.1199 g. Wasser.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_2$	Gefunden
C 83.20	82.91 pCt.
H 5.11	5.24 „

Merkwürdigerweise verlief die Destillation des Zimmtsäure-α-naphtoläthers viel weniger glatt als die Destillation der entsprechenden β-Verbindung. Es gelang nicht eine dem β-Naphtylstilben entsprechende α-Verbindung zu gewinnen.

6. Zimmtsäure-o-nitrophenyläther:

$C_6H_5 . CH=CH . COO[1]C_6H_4[2]NO_2$.

Werden o-Nitrophenol und Zimmtsäurechlorid zu-

sammengebracht, so lösen sie sich schon in der Kälte gegenseitig auf; aber erst beim Erwärmen tritt eine Ausspaltung von Salzsäure ein. Das rothbraune Produkt erstarrt beim Erkalten. Der Aether löst sich sehr leicht in warmem Alkohol auf, und krystallisirt aus demselben bei der Abkühlung in kleinen, hellfarbigen Nädelchen die, nach wiederholter Umkrystallisation, bei 84.5° schmelzen. Die Elementaranalyse des Zimmtsäure-o-nitrophenyläthers ergab folgende Zahlen:

0.2693 g. Substanz lieferten 0.6608 g. Kohlensäure und 0.1018 g. Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_{11}NO_4$	Gefunden
C 66.93	66.93 pCt.
H 4.09	4.20 „

Dieser Aether wurde nicht destillirt. Ich stellte ihn in der Absicht dar, durch Reduction die entsprechende Amidoverbindung zu bereiten, und aus dieser ein Monoamidostilben; Versuche, die nicht zu Ende geführt wurden.

II.

Vergleichendes Studium über mehrere Derivate der beiden Monobromzimmtsäuren.

Obgleich die beiden von Glaser[1]) entdeckten isomeren Monobromzimmtsäuren schon viele Jahre bekannt sind, hat es bis jetzt nicht gelingen wollen, eine befriedigende Erklärung der eigenthümlichen Isomerieverhältnisse, die zwischen ihnen existiren, aufzufinden. Glaser sprach sich nicht aus, welche Formel nach seiner Ansicht jeder dieser Säuren zukäme.

Barisch,[2]) der nach Glaser zuerst wieder das Studium der Monobromzimmtsäuren aufnahm, nahm an,

[1]) Ann. Chem. Pharm. **143**. 330.

[2]) J. pr. Chem. (2) **20**. 182.

dass die beiden Säuren folgendermassen constituirt seien:

Der von Glaser als α-Bromzimmtsäure bezeichneten, bei 130° schmelzenden Verbindung käme die Formel $C_6H_5 . CBr=CH . COOH$, der bei 120° schmelzenden, Glaser'schen β-Bromzimmtsäure die Formel $C_6H_5 . CH=CBr . COOH$ zu. Auf Grund dieser Annahme schlug er vor, die von Glaser gewählte Bezeichnung für beide Säuren zu ändern. Er nannte Glasers α-Säure vom Schmp. 130° β-Bromzimmtsäure, und Glasers β-Säure vom Schmp. 120° α-Bromzimmtsäure. Alle bisher bekannten α-monosubstituirten Säuren, bei denen Halogen und Carboxylgruppe alle beide an einem und demselben Kohlenstoffatom stehen, besitzen niedrigere Schmelzpunkte, wie die isomeren β-Derivate; so die α-Chloracrylsäure, und alle α-Halogenpropionsäuren. Das war der Hauptgrund, der Barisch veranlasste, die bei 120° schmelzende Monobromzimmtsäure als α-Derivat zu betrachten, also zusammengesetzt: $C_6H_5 . CH=CBr . COOH$; und die bei 130° schmelzende Säure als β-Derivat, also zusammengesetzt: $C_6H_5 . CBr=CH . COOH$.

Später hat Plöchl[1]) gezeigt, dass Barisch's Annahme nicht stichhaltig war. Kurz vorher hatte Jutz[2]) analog der Bildung der beiden Monobromzimmtsäuren aus Dibromhydrozimmtsäure, aus Dichlorhydrozimmtsäure die entsprechenden beiden Monochlorzimmtsäuren gewonnen. Von diesen, mit Beibehaltung der ursprünglich von Glaser benutzten Bezeichnungen, benannte Jutz die im Schmelzpunkt, Krystallform etc. der β-Bromzimmtsäure entsprechende Säure die β-Chlorzimmtsäure, und die der α-Bromzimmtsäure völlig entsprechende Säure die α-Chlorzimmtsäure.

---

[1]) B. B. **15**. 1945.
[2]) B. B. **15**. 788.

Plöchl stellte dann aus Monochloressigsäure, Essigsäureanhydrid und Benzaldehyd, eine mit der Jutz'schen α-Chlorzimmtsäure identische Säure dar. Da nach der Perkin'schen Reaction a priori nur die wirkliche α-Säure entstehen konnte, und bei den vorhandenen Bedingungen eine Umlagerung unwahrscheinlich war, glaubte Plöchl einen Beweis zu haben, dass die so gewonnene, nach Jutz als α-Chlorzimmtsäure bezeichnete Säure folgende Formel habe: $C_6H_5 . CH=CCl . COOH$. Der Versuch, auf analoge Weise die α-Bromzimmtsäure zu bekommen, scheiterte daran, dass bei der Temperatur, bei der eine Reaction überhaupt stattfand, eine tiefere Zersetzung eintrat, so dass die Monobromzimmtsäure sich nicht darstellen liess. Plöchl glaubte nunmehr, dass, da die Glaser'sche α-Bromzimmtsäure in sich selbst, so wie in ihren Salzen, der von ihm und von Jutz dargestellten α-Chlorzimmtsäure so vollständig analog war, der α-Bromzimmtsäure die entsprechende Formel $C_6H_5 . CH=CBr . COOH$ zu käme.

Michael und Browne[1]) berichteten über eine durch Addition von Bromwasserstoff zu Phenylpropiolsäure gebildete neue Bromzimmtsäure, und nahmen an, das Bromatom lagerte sich an das β-Kohlenstoffatom, und somit, dass die richtige β-Säure vorläge. Sie sprachen die Ansicht aus, dass die schon lange bekannten Glaser'schen α- und β-Bromzimmtsäuren in der Wirklichkeit nur zwei Modificationen der α-Säure seien. Michael und Browne berichteten weiter über eine vierte Monobromzimmtsäure.

Erlenmeyer,[2]) der schon mehrere Jahre vorher diese dritte Säure auf dieselbe oben erwähnte Weise, sowie eine vierte Monobromzimmtsäure dargestellt hatte, fasste dieselben auf als polymere Säuren, von welchen

---

[1]) B. B. **19.** 1378, und **20.** 550.

[2]) B. B. **19.** 1936.

die eine aus einem Molekül α- und einem Molekül β-Säure, die andere aus zwei β-Molekülen bestehe.

Wislicenus[1]) endlich sieht in derartigen Isomerien Fälle sogenannter geometrischer Isomerie nach dem Vorgang von van't Hoff und Le Bel, eine Ansicht, die bei den gebromten Zimmtsäuren und verwandten einbasischen Säuren in der That manches für sich hat.

A. Darstellung und Untersuchung von α-Bromzimmtsäurechlorid: $C_6H_5 . C_3HBrOCl$.

Wie so häufig bei nicht ganz leicht zugänglichen Säuren, so waren auch bei der α- und β-Bromzimmtsäure die einfachsten Umwandlungsprodukte kaum oder gar nicht untersucht. Da sich bekanntlich gerade bei diesen einfachen Derivaten häufig recht interessante Uebergänge zeigen, so habe ich es unternommen, die beiden Glaser'schen Monobromzimmtsäuren etwas näher zu charakterisiren. Ich bereitete aus den Säuren das Säurechlorid, mehrere Aether, Anilid und Amid.

Die zwei Monobromzimmtsäuren wurden nach der Methode von Glaser[2]) und von Barisch,[3]) und die als Ausgangsmaterial für dieselben dienende Dibromhydrozimmtsäure nach der Vorschrift von Fittig und Binder[4]) und nach Barisch[5]) gewonnen. Auf diese

---

[1]) „Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen, und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren, ungesättigten Verbindungen.“ XIV. Band der Abhandlungen der mathematisch-physischen Klasse der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften. Nr. I. Leipzig, bei S. Hirzel. 1887.

[2]) Ann. **143.** 331.

[3]) J. pr. Ch. (2) **20.** 178.

[4]) Ann. **195.** 140.

[5]) J. pr. Ch. (2) **20.** 177.

Weise gelang es mir, aus der von Kahlbaum bezogenen, bei 131° schmelzenden Zimmtsäure, fast reine Dibromhydrozimmtsäure (ohne umkrystallisirt zu werden bei 195—196° unter Zersetzung schmelzend) zu gewinnen, und daraus die α- und die β-Bromzimmtsäure. Wie Barisch angiebt, entstand immer als Nebenprodukt etwas β-Bromstyrol, während das von Glaser erwähnte Harz nicht beobachtet wurde.

1. Darstellung des SÄURECHLORIDS aus der β-BROMZIMMTSÄURE.

Es wurden 15 g. β-Bromzimmtsäure (α-Säure frei) in einen Fraktionskolben gebracht und dieselbe mit sehr wenig mehr wie einem Molekül Phosphorpentachlorid versetzt. Der Kolben wurde mittelst eines Wallach'schen Apparates verschlossen. Schon in der Kälte reagirten die zwei festen Verbindungen sogleich und ziemlich lebhaft auf einander unter gelinder Wärmeentwickelung, und um die Reaction zu Ende zu führen, war nur nöthig kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen. Unter vermindertem Drucke wurde dann aus dem entstandenen, röthlichen, flüssigen Produkt das Phosphoroxychlorid entfernt, sodann die Vorlage gewechselt und die zurückbleibende, dickliche Flüssigkeit unter denselben Bedingungen destillirt. Unter etwa 12 m. m. Druck siedete sie bei 152—153° (Temperatur des Paraffinbades 177°). Das Destillat war eine klare, dickliche, goldfarbene Flüssigkeit. Gewonnen wurde etwa 90% der theoretischen Ausbeute. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

1) 0.2002 g. Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0.3227 g. Kohlensäure und 0.0472 g. Wasser.

2) 0.3197 g. Substanz lieferten 0.5173 g. Kohlensäure und 0.0727 g. Wasser.

3) 0.1822 g. Substanz lieferten 0.2425 g. Chlorsilber + Bromsilber und 0.0016 g. Silber.

4) 0.1670 g. Substanz lieferten 0.2213 g. Chlorsilber + Bromsilber und 0.0014 g. Silber.

Berechnet für C_9H_6BrClO	I.	II.	III.	IV.	
C 43.99	43.97	44.13			pCt.
H 2.44	2.62	2.53			„
Br+Cl 47.04			46.87	46.59	„

2. Verhalten des Säurechlorids gegen WASSER und gegen ALKALI.

Dass ein Monobromzimmtsäurechlorid vorlag, darüber war kein Zweifel, aber es fragte sich ob nicht möglicherweise eine Umwandlung stattgefunden hätte, indem die β-Modifikation in die α- übergegangen wäre, wie dies so leicht bei der Maleïn- und Fumarsäure geschieht. Wegen einer gewissen Analogie der α-Säure mit der Fumarsäure einerseits, und der β-Säure mit der Maleïnsäure andererseits, wovon später näher die Rede sein wird, wäre eine solche Umwandlung der β- in die α-Modifikation gar nicht undenkbar. Bekanntlich gehen die meisten Maleïnsäurederivate sehr leicht in die der Fumarsäure über. Namentlich ist dies bei dem Säurechlorid der Fall, indem es immer noch zweifelhaft bleibt, ob ein eigenes Maleïnsäurechlorid überhaupt gefasst werden kann. Allerdings erhellt aus der kürzlich von Anschütz und Wirtz[1]) erschienenen Arbeit die Möglichkeit, dass ein solches Derivat der Maleïnsäure doch existire; aber jedenfalls geht das vermeintliche Maleïnsäurechlorid, wie die Verfasser erwähnen, nach kurzer Frist von selbst in das schon lange bekannte, isomere Fumarylchlorid über. Alle Versuche das zunächst gebildete Säurechlorid als ein eigentliches Maleïnsäurederivat sicher festzustellen scheiterten daran, dass immer Fumarsäureabkömmlinge

[1]) B. B. **18.** 1947, und Inauguraldissertation von Herrn Wirtz, Univ. Bonn, Sommersemester 1887.

entstanden. Um Näheres über diesen Gegenstand sei auf die Inauguraldissertation von Herrn Wirtz hingewiesen[1]).

Angesichts dieser Thatsachen war um so interessanter die Bestimmung, ob das aus der β-Bromzimmtsäure gewonnene Säurechlorid ein β-Säure- oder ein α-Säurederivat war. Wie die nachfolgende tabellarische Zusammenstellung zeigt, besitzen die beiden Chloride verschiedenen Ursprungs, unter gleichen Druckverhältnissen, gleiche Siedepunkte.

	Druck.	Temp. des Paraffinbades.	Siedepunkt.
Chlorid aus der β-Säure	21 m. m.	197°	168—168.5°
Dasselbe.	12 m. m.	177°	152.6—152.8°
Chlorid aus der α-Säure	20 m. m.	195°	166—166.5°
Dasselbe	12 m. m.	177°	152.4°

Die Destillation unter 12 m. m. Drucke hatte Herr Emery die Güte auszuführen, und zwar in der Art, dass alle beide Chloride nach einander aus demselben Fractionskölbchen destillirt wurden, damit die Bedingungen gleich wären. Es zeigte sich, dass die Siedepunkte genau gleich waren.

a. Es wurde von dem aus der β-Bromzimmtsäure bereiteten Chlorid, um daraus die Säure zu bekommen.

[1]) a. a. O., Seite 17.

eine kleine Probe mit Wasser übergossen, aber das Chlorid nahm unter dem Wasser eine abgerundete, tropfenartige Gestalt an, und erwies sich gegen das Verseifungsmittel merkwürdig beständig. Es blieb nämlich vierzig Stunden mit dem Wasser in Berührung ohne scheinbar sich verändert zu haben. Schliesslich wurde es mit Wasser in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt, wobei nach und nach eine Veränderung sich beobachten liess, indem die dickflüssige, knopfartiggestaltete Masse etwas fester wurde und die Farbe von gelb in weiss überging. Für das Verseifen und Inlösunggehen dieser kleinen Menge Chlorid — ein Gramm — war erforderlich zwölfstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade, während häufig geschüttelt wurde, um immer von Neuem eine frische Oberfläche der Einwirkung des Wassers darzubieten. Neben dem Verseifen ging die entstandene Säure in Lösung, und, bei längerem Stehen und Abkühlen, schied sich daraus eine aus kleinen, weissen, glänzenden Nädelchen bestehende Crystallmasse ab, welche sich auf dem Boden des Gefässes und an der Oberfläche des Wassers ansammelte. Die Crystallform sprach sofort dafür, dass das Verseifungsprodukt nicht die β-Säure, sondern die α-Säure wäre, was durch den Schmelzpunkt 130—130.5° bestätigt wurde.

Die β-Bromzimmtsäure war also in der That, durch die Darstellung des Chlorids und die Verseifung desselben mittelst heissen Wassers in die isomere α-Modification übergegangen.

b. Es wurde sodann ein Versuch gemacht die Verseifung quantitativ auszuführen. 1 g. reinen Chlorids wurde mit 20 ccm. Wasser unter wiederholtem Schütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Nach anderthalb Stunden war eine kleine Menge des Chlorids schon verseift und in Lösung gegangen. Diese klare Lösung wurde von dem unveränderten Chlorid abgegossen und stehen ge-

lassen, damit die Säure sich ausschiede. Zu dem im Kolben zurückbleibenden Chlorid wurden nun wieder 20 ccm. Wasser zugegeben, und dasselbe zum zweiten Male anderthalb Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Diese zweite in Lösung gegangene Portion wurde dann ebenfalls von dem noch unverseiften Chlorid abgegossen und bei Seite gesetzt, während die Mutterlauge von der ersten ausgeschiedenen Portion Säure zum zweiten Male als Verseifungs- und Lösungsmittel angewandt wurde. Ebenso wurde weiter verfahren, indem die Mutterlauge immer wieder von Neuem gebraucht wurde, bis die ganze Menge Chlorid zur Verseifung und in Lösung gebracht war. Auf diese Weise konnte sehr wenig Substanz verloren gehen. Schliesslich wurde durch Einengen der Mutterlauge, noch eine kleine Menge Säure erhalten. Aus dem einen Gramm Chlorid wurden erhalten von der Säure 0.9 g. statt der theoretischen 0.92 g. Das Produkt bei diesem Versuch schmolz bei 128.5—129°, war also nicht absolut rein.

c. Verhalten des Chlorids gegen Alkali.

Da das Säurechlorid sich so beständig gegen Wasser erwiesen hatte, untersuchte ich sein Verhalten gegen Alkali. Es wurde 1 g. Chlorid mit etwas mehr als der theoretischen Menge Kalihydrat in concentrirter Lösung versetzt, und auf dem Wasserbade erhitzt. Das Chlorid schien sich aber gar nicht verseifen zu wollen. Es wurde daher noch einmal so viel Kalihydrat zugegeben, welches zwar bewirkte, dass das Chlorid zur Verseifung und in Lösung gebracht wurde, aber beim Ansäuren des Kalisalzes mit Salzsäure, schied sich zunächst eine ölige Verbindung aus, und nachher ein Gemenge von dreierlei Krystallen, die keinen constanten Schmelzpunkt zeigten. Dabei liess sich der liebliche Geruch wahrnehmen, der immer bei der Darstellung der Phenylpropiolsäure auftritt.

3. Erforschung der UMWANDLUNGSBEDINGUNGEN von β-Bromzimmtsäure in die α-Bromzimmtsäure.

Da nun bewiesen worden war, dass die β-Bromzimmtsäure durch die Darstellung des Chlorids und Verseifung desselben mittelst heissen Wassers in die isomere α-Modification übergegangen war, fragte es sich, in welcher Stufe der Operation diese Umlagerung sich vollzogen hatte.

1. War sie während der Behandlung der β-Säure mit Phosphorpentachlorid unter dem Einflusse der entwickelten Salzsäure eingetreten, oder durch die Hitze verursacht?

2. Hatte sie erst während der Destillation stattgefunden?

3. Oder, falls die Veränderung erst bei der Verseifung eingetreten, war ihre Ursache in der angewandten Wärme, oder in der Einwirkung der abgegebenen Salzsäure zu suchen?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden also folgende Versuche angestellt.

a. Verhalten der β-Bromzimmtsäure gegen Salzsäure in der Wärme.

Einmal liess sich denken, dass vielleicht aus der β-Säure, bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid, das wirkliche β-Säurechlorid entstanden wäre. Bei der Verseifung desselben könnte ebenfalls zunächst wieder die β-Säure sich gebildet haben, aber sodann, unter dem Einflusse der während der Verseifung entwickelten und in dem vorhandenen Wasser gelösten Salzsäure die Umlagerung erlitten haben. Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurde eine Probe β-Säure unter dieselben Bedingungen gebracht, die bei der Verseifung des Chlorids vorhanden waren, nämlich: während der gleichen Zeit, auf dieselbe Temperatur, mit der gleichen Menge Wasser

erhitzt, dem die nämliche Quantität Salzsäure zugesetzt war, die aus der entsprechenden Menge Chlorid in Freiheit gesetzt werden würde.

Schon aus den vorhergehenden Experimenten geht hervor, dass die Umwandlung in dieser Art kaum zu erklären wäre, da bei der Behandlung des Chlorids mit Wasser [2. a. und b], schon die erste kleine verseifte Portion sich als die α-Säure erwies, obgleich die abgegebene Menge Salzsäure eine sehr geringe gewesen sein musste. Dazu kommt die Thatsache, dass bei der Trennung der α- und β-Säuren durch Ansäuern mit Chlorwasserstoff zunächst die α-Säure gefällt wird, und erst nachdem die Lösung ziemlich sauer geworden ist, die β-Säure sich ausscheidet. Dass die Hitze die Ursache der Veränderung auch nicht war, geht daraus hervor, dass die β-Säure sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und reinigen lässt.

Nachdem also die Probe β-Säure unter den angeführten Bedingungen zwei und eine halbe Stunde erhitzt worden war, liess ich die Lösung kalt werden. Nach vorhergehendem Trübwerden der Flüssigkeit, zog sich die ausgeschiedene Säure zusammen, und zwar zu dünnen, länglichen, durchsichtigen, strohfarbigen Platten, die sich dadurch, sowie durch ihren Schmelzpunkt, als unveränderte β-Säure erwiesen. Also hat dieser Versuch ergeben, dass schon gebildete Salzsäure während der Verseifung keine Rolle bei der Umwandlung gespielt hatte.

b. Einfluss von Wärme bei der Umwandlung. Freiwillige Verseifung.

In einem Kölbchen, worin eine Menge aus β-Bromzimmtsäure gewonnenes Chlorid drei Monate lang aufbewahrt worden war, beobachtete ich eine Anzahl ausgeschiedener Crystalle von messbarer Grösse. Dieselben bildeten farblose, durchscheinende, schön ausgebildete,

zehnseitige Platten. Da das Kölbchen nicht absolut luftdicht gewesen war, liess sich vermuthen, das Säurechlorid hätte, unter langsamer Anziehung von Feuchtigkeit während des langen Stehens, freiwillig sich theilweise verseift, also dass es entweder in die β-Säure oder in die α-Säure übergegangen wäre. Die Crystalle wurden herausgenommen und mit kaltem Wasser sehr vorsichtig gewaschen um das anhaftende, noch unzersetzte Säurechlorid zu entfernen. Sie schmolzen bei 130—131°, waren mithin die reine α-Säure. Die Verseifung hatte sich also in der Kälte vollzogen.

Zur weiteren Untersuchung wurde diese Operation wiederholt. Eine Probe reiner β-Säure — bei 119.5° schmelzend — wurde mit einem Ueberschusse Phosphorpentachlorids eine kurze Zeit auf dem Wasserbade bis 50° erhitzt. Alsdann, ohne vorher das gebildete Phosphoroxychlorid abzudestilliren, wurde das Produkt neben einem Gefäss Wasser mit einem umgestülpten Becherglase bedeckt und zum freiwilligen Verseifen ohne Wärme sich selbst überlassen. Nach Verlauf einiger Tage war das Säurechlorid zum Erstarren gekommen. Die Crystalle wurden mit Wasser gewaschen, um sie von Phosphorsäure und unzersetztem Chlorid zu befreien, und zeigten dann den Schmelzpunkt 122—126°. Schon hierdurch war ersichtlich, dass die α-Säure — allerdings noch sehr unrein — und nicht die β-Säure das Produkt der Verseifung war; und da schon bewiesen war, dass keine der beiden Säuren beim Erhitzen mit Wasser eine Veränderung erleidet, durfte ich das unreine Produkt aus heissem Wasser umkrystallisiren. Die so erhaltenen kleinen, weissen Nädelchen schmolzen bei 129.5°.

c. Darstellung und Verseifung des Monobromzimmtsäurechlorids ganz in der Kälte.

In dem vorhergehenden Versuche war, zur Dar-

stellung des Chlorids, gelinde Wärme angewandt. Um die Möglichkeit auszuschliessen, dass diese Wärme die Umwandlung verursachen könnte, wurde der Versuch wiederholt, und zwar in der Art, dass eine Probe reiner β-Säure mit einem Ueberschusse Phosphorpentachlorids ohne jegliche Wärmezufuhr behandelt wurde. Nachdem keine Salzsäure mehr abgegeben wurde, trennte ich das flüssige Produkt von dem noch ungelösten Phosphorpentachlorid, und stellte es wie vorher neben einem Gefäss Wasser unter ein Becherglas und überliess es sich selbst. Nach einer Woche war die Masse ganz fest geworden und wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es schied sich aus der Lösung beim Abkühlen eine in weissen Nädelchen krystallisirte Verbindung aus, die bei 130° schmolz; also war die reine α-Säure entstanden.

Diese bisherigen Experimente haben ergeben, dass wenn die Umwandlung der β- in die α-Modifikation erst bei der Verseifung sich vollzogen hat, so war sie nicht durch Hitze und nicht durch die Einwirkung von schon gebildeter Salzsäure veranlasst. Wenn daher die Umwandlung überhaupt während der Verseifung stattfand, so könnte sie allein durch die Einwirkung von der eben in Entstehung begriffenen Salzsäure verursacht gewesen sein.

d. α-Monobromzimmtsäureanilid: $C_6H_5 . C_3HBrO . NH . C_6H_5$.

Es erübrigte also die Entstehung von freier Salzsäure während der Verseifung des Chlorids wenn möglich zu umgehen. Demgemäss wurde eine Probe reines, aus β-Säure gewonnenes Chlorid mit Anilin im Ueberschuss übergossen und gut umgerührt. Es entwickelte sich dabei eine ziemliche Wärme, und das Produkt gestand zu einer harten Masse, die sich fest ans Glas ansetzte. Sie wurde im Mörser zerrieben und aus heissem, 90-prozentigem Alkohol umkrystallisirt; schon

unter dem heissen Alkohol schmolz die Verbindung. Die ausgeschiedene Krystallmasse bestand aus kleinen, hell gefärbten Nädelchen. Diese wurden nebst Mutterlauge auf einige Tage beiseite gesetzt, damit der Alkohol theilweise verdunstete, und während dieser Zeit trat in der Krystallform eine Veränderung ein, indem sich die zunächst gebildeten Nädelchen in sechsseitige Platten verwandelten. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 80°. Diese Plättchen wurden dann abermals aus heissem, 90-prozentigem Alkohol umkrystallisirt, wobei die zuerst beschriebenen Nädelchen wieder entstanden. Aber beim Stehen in der Mutterlauge vollzog sich wieder nach einigen Tagen der Uebergang in die vorherigen kleinen Plättchen. Merkwürdigerweise zeigten alle beide Formen denselben Schmelzpunkt. Es liess sich denken, die nadelförmige Verbindung wäre mit der in Plättchen krystallisirten chemisch identisch, und dass beim Stehen nur die physikalischen Eigenschaften sich verändert hätten, auch die Krystallform. Es wäre möglich gewesen, dass die zwei Modifikationen eigentlich ursprünglich abweichende Schmelzpunkte besässen; aber dadurch, dass die erst entstandene, also die nadelförmige allmählich erhitzt wurde (um den Schmelzpunkt zu bestimmen), hätte dieselbe Umwandlung stattgefunden, die in der Kälte mehrere Tage gedauert hätte: folgedessen hätten die Nädelchen denselben Schmelzpunkt gezeigt wie die erst nach dem Stehen gebildete Form. In dem Falle müsste eine Probe der nadelförmigen Verbindung entweder:

beim Eintauchen in ein auf 80° erhitztes Schmelzpunktbad noch nicht schmelzen;

oder: schon beim Eintauchen in ein niedriger als 80° erhitztes Bad, (die genaue Temperatur wäre durch Experiment zu ermitteln) sofort schmelzen;

je nachdem ihr eigentlicher Schmelzpunkt höher oder niedriger läge wie der Schmelzpunkt der nach dem Stehen gebildeten Form.

Eine Portion der reinen Verbindung wurde von Neuem umkrystallisirt, wodurch die nadelförmige Modifikation entstand. Diese Krystalle wurden sogleich von der Mutterlauge befreit und auf einem Thonteller getrocknet. Hiernach schmolzen sie beim Eintauchen in ein auf 80° erhitztes Schwefelsäurebad. In einem auf nur 79.5° erhitzten Bade schmolz eine zweite Probe noch nicht, sondern erst nachdem die Temperatur auf 80° gestiegen war. Eine dritte Probe wurde in einem kalten Bade allmählich zum Schmelzen gebracht, was wieder erst bei 80° geschah. Es war also kein Unterschied zwischen den Schmelzpunkten der zwei Modifikationen nachzuweisen.

Das Anilid löst sich sehr leicht in absolutem Alkohol, aber viel weniger leicht in 90-prozentigem, und lässt sich aus Letzterem umkrystallisiren. Behufs Analyse wurde diese Verbindung von Neuem umkrystallisirt, gleich nach dem Anschiessen von der Mutterlauge befreit, und während sechs und dreissig Stunden im luftleeren Exsiccator getrocknet. Darnach lieferte die Analyse folgende Zahlen:

1) 0.1764 g. Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt, 0.3862 g. Kohlensäure und 0.0676 g. Wasser.

2) 0.1770 g. Substanz lieferten 0.3879 g. Kohlensäure und 0.0676 g. Wasser.

3) 0.1845 g. Substanz lieferten 0.1135 g. Bromsilber.

4) 0.2264 g. „ „ 0.1402 g. „

Berechnet für		Gefunden				
$C_{15}H_{12}BrNO$		I.	II.	III.	IV.	
C	59.60	59.71	59.77			pCt.
H	3.97	4.26	4.24			„
Br	26.49			26.18	26.35	„

e. Anilid aus der α-Bromzimmtsäure gewonnen.

Das im Vorhergehenden beschriebene Anilid war aus dem Chlorid gewonnen, das seinerseits aus der

β-Säure dargestellt war. Jetzt wurde eine Probe aus α-Säure gewonnenes Chlorid unter Abkühlung mit überschüssigem Anilin behandelt, gerade wie dies im vorigen Versuche geschah, und es entstand ein dicker, hartwerdender, bräunlicher Brei, der mit Wasser gewaschen wurde um Anilinsalz zu entfernen, und aus heissem, 90-prozentigem Alkohol umkrystallisirt wurde. Beim Abkühlen der Lösung schied sich eine aus kleinen, hell gefärbten Nädelchen bestehende Krystallmasse aus, die bei mehrtägigem Stehen in der Mutterlauge, sich in kleine, plattenförmige Krystalle verwandelte. Abermals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildeten sich wieder die Nädelchen, die den Schmelzpunkt 80° zeigten.

Also erwies sich dieses aus α-Säure gewonnene Anilid als mit dem aus der β-Säure gewonnenen identisch. Somit ergiebt sich, dass die Ursache der Umwandlung der β-Modifikation in die α- nicht der Einwirkung von in Entstehung begriffener Salzsäure während der Verseifung zuzuschreiben ist, denn die bei der Anilidbildung entstandene Salzsäure wurde sofort durch das Anilin gebunden. Aus allen bisherigen Versuchen geht hervor, dass die Umlagerung überhaupt nicht während der Verseifung stattgefunden hat, weder durch Hitze [3. c.], noch durch Einwirkung von schon gebildeter Salzsäure [3. a.], noch von Salzsäure im Entstehungszustande.

Hiermit ist Frage 3 (siehe Seite 21) über die Umwandlungsbedingungen beantwortet worden.

f. Behandlung des nicht destillirten, aus der β-Säure gewonnenen Chlorids mit Anilin.

Die zur Darstellung des Anilids verwendeten Chloride aus α- und aus β-Säure waren destillirt unter vermindertem Drucke. Aber denkbar war es, dass bei der Darstellung des Chlorids aus der β-Säure in der Kälte, d. h. in dem Versuch, in dem das Phosphoroxy-

chlorid nicht abdestillirt wurde [3. c.], die β-Modifikation zunächst entstanden wäre, und dass erst nachher der Uebergang stattfände.

Um nun wo möglich die primäre Bildung des eigentlichen β-Bromzimmtsäurechlorids festzustellen bevor es Gelegenheit hatte in das α-Chlorid überzugehen, wurde folgendes Experiment angestellt. Eine Probe β-Säure wurde in der Kälte mit überschüssigem Phosphorpentachlorid behandelt, und sobald die Reaction beendigt war, wurde das klare, flüssige Produkt (Säurechlorid und Phosphoroxychlorid) von dem kleinen Ueberschusse Phosphorpentachlorid abgegossen. Sodann, ohne vorher das Phosphoroxychlorid abzudestilliren, wurde es mit überschüssigem Anilin unter Abkühlung übergossen, und das Gemisch umgerührt. Die Reaction war heftig, und es bildete sich sofort eine klebrige, teigartige Masse, die, um sie von löslichen Verunreinigungen zu befreien, mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus heissem, 90-prozentigem Alkohol umkrystallisirt wurde. Hiernach entstand eine voluminöse, aus kleinen Nädelchen bestehende, weisse Krystallmasse, die aber keinen constanten Schmelzpunkt zeigte. Sie war nämlich schon bei 145° halbflüssig und röthlich, aber schmolz erst ganz bei 165—170°. Abermals aus heissem Alkohol umkrystallisirt schmolz die Verbindung 150—165°. Noch einmal umkrystallisirt schmolz sie wieder 150—168°. Obgleich diese Substanz, ihrem Schmelzpunkt nach, keine reine war, wurde sie doch analysirt und zwar mit folgenden Ergebnissen:

1) 0,2659 g. Substanz lieferten 0.1202 g. Bromsilber.
2) 0.2067 g. „ „ 0.0943 g. „

Berechnet für $C_6H_5 . C_2HBrCO . NH . C_6H_5$.		Berechnet für $[C_6H_5 . C_2HBrCO]_2 . N . C_6H_5$.
Br	26.49	31.31 pCt.

	Gefunden	
	I.	II.
Br	19.24	19.41 pCt.

Eine Probe des Filtrats von dem Silberbromidniederschlage wurde sodann zur Trockne verdampft und geglüht, um organische Substanzen zu zerstören, und der im Wasser aufgenommene und mit Salpetersäure angesäuerte Rückstand mit Ammoniummolybdänatlösung versetzt. Eine bald zum Vorschein kommende, gelbe Fällung wies das Vorhandensein von Phosphor nach. Die Verbindung war demnach als kein einheitlicher Körper oder, wenigstens, als kein einfaches Anilid anzusehen, und wurde nicht weiter verfolgt. Dieser Versuch lehrte daher nichts über die Umwandlungsbedingungen.

g. Behandlung von β-bromzimmtsaurem Silber mit Phosphoroxychlorid.

Der Versuch [3. c.] zeigte, dass die Umwandlung der β- in die α- Modification nicht durch die Destillation des Chlorids verursacht wurde, — die Beantwortung der Frage 2 über die Umwandlungsbedingungen (Seite 21). Es war auch bewiesen [3. e.], dass die Umlagerung nicht erst während der Verseifung stattgefunden hatte. Sie hatte sich daher schon bei der Darstellung des Chlorids vollzogen; aber dass sie nicht durch Hitze hervorgerufen, war schon [3. c.] bewiesen. Die Ursache wäre vielleicht in der Einwirkung der während der Bildung des Chlorids erzeugten, und daher in sehr wirksamer Form vorhandenen Salzsäure zu suchen. Es lag der Gedanke nahe, dass durch Anwendung eines Salzes der β-Säure die Entwickelung von Chlorwasserstoff vermieden und das eigentliche Chlorid der β-Säure gewonnen werden könnte. Zu diesem Zweck eignete sich am besten das Silbersalz. Dieses wurde aus der ammoniakalischen Lösung der β-Säure gefällt, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und in einem luftleeren Exsiccator über Schwefelsäure zu constantem Gewicht getrocknet.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass zur Darstellung des Silbersalzes es zweckmässig ist, sehr concentrirte Lösungen anzuwenden, weil das Silbersalz in Wasser etwas löslich ist. Es liess sich auf diese Weise aus 30 g. β-Säure 41.3 g. trockenes Silbersalz gewinnen, anstatt 44.1 g. der theoretischen Ausbeute.

Als Phosphorpentachlorid mit dem Silbersalz in Berührung kam, fand zunächst keine Einwirkung statt; sobald jedoch sie gelinde zusammengerieben wurden, entstand eine fast explosivartige Reaction. Als Produkt wurde, ausser Chlorsilber, eine gelbe, ölige Flüssigkeit von unerquicklichen Eigenschaften erhalten.

Die Behandlung des Silbersalzes mit durch Phosphoroxychlorid verdünntem Phosphorpentachlorid führte zu keinen glücklicheren Ergebnissen, da die Reaction wieder sehr heftig und das Produkt augenscheinlich dasselbe war, wie in dem ersten Versuche.

Angesichts dieses Uebelstandes bot sich als Ausweg, die Anwendung eines indifferenten Verdünnungsmittels zur Mässigung der Reaction an. Es wurde demnach zu Benzol gegriffen, als einem Verdünnungsmittel, das sich leicht abdestilliren lassen würde, unter Zurücklassen eines etwa gebildeten, hochsiedenden Säurechlorids. Unter entwässertem Benzol wurde das trockne Silbersalz mit Phosphoroxychlorid behandelt, und zwar auf ein Molekül Phosphoroxychlorid kamen drei Moleküle des Silbersalzes. Ich hoffte, dass, entsprechend der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Silbernitrat, ein doppelter Austausch von Silber und Chlor im Sinne folgender Gleichungen stattfinden würde:

$$PO\,Cl_3 + 3NO_2{-}OAg = PO[OAg]_3 + 3NO_2Cl.$$

$$PO\,Cl_3 + 3R{-}C(=O){-}OAg = PO[OAg]_3 + 3R{-}C(=O){-}Cl.$$

Um zu vermeiden, dass irgendwie doch Salzsäure entstehen könnte, wurde ein kleiner Ueberschuss von

dem Silbersalz angewandt. Das Silbersalz wurde zu dem mit Phosphoroxychlorid versetzten Benzol zugegeben und umgerührt, und sehr bald liess sich an Stelle des weissen Silbersalzes ein gelblich brauner Niederschlag beobachten. Aber sonst war keine Reaction wahrzunehmen, so ruhig ging die Umsetzung vor sich. Das Gefäss wurde in einen Exsiccator gestellt, damit, bei Abwesenheit von Feuchtigkeit, die Reaction sich vollenden könnte. Nach einem Tage wurde die klare, orangenfarbene Benzollösung von dem Niederschlage abfiltrirt und in ein Fraktionskölbchen gebracht, woraus, unter 40 m. m. Druck, das Benzol durch die Wärme der Hand abdestillirt wurde. Als Rückstand blieb in dem Kölbchen eine dicke, ziemlich rothe Flüssigkeit. Hiervon wurde, ohne zu destilliren, eine Probe in der Nähe eines Gefässes Wassers beiseite gesetzt und dem freiwilligen Verseifen überlassen. Nach Verlauf einer Woche war die Verbindung krystallinisch erstarrt, wenn auch immer noch ziemlich roth gefärbt; und nach einmaliger Umkrystallisation aus heissem Wasser schmolz sie bei 128.5—129°; also war sie die allerdings nicht ganz reine α-Säure.

Eine zweite, ebenfalls nicht destillirte Probe wurde indessen, behufs Vermeidung der Entstehung von Salzsäure, mit wässerigem Ammoniak übergossen, wodurch die flüssige Verbindung sofort zu einer weissen, amorphen Masse erstarrte. Dieser feste Körper war in Alkohol sehr leicht löslich und wurde daher aus heissem Wasser umkrystallisirt, in welchem Lösungsmittel er sehr schwer löslich war. Solange sich die Verbindung unter dem heissen Wasser auf dem Wasserbade befand, war sie im geschmolzenen Zustande. Die Lösung wurde durch einen Heisswassertrichter filtrirt, um unaufgelöste Substanzen zu entfernen; das Filtrat war ziemlich röthlich gefärbt. Daraus schied sich die Verbindung beim Abkühlen fast vollständig aus, und zwar in Form von

äusserst dünnen Blättchen, die aber ziemlich roth waren und zum zweiten Male umkrystallisirt werden mussten. Die gereinigte Verbindung besass einen prachtvollen Perlmutterglanz und den Schmelzpunkt 117.5—118°, und stimmte hierdurch, sowie in allen andern Eigenschaften mit dem untenbeschriebenen α-Bromzimmtsäureamid überein. Das Produkt der Reaction von Phosphoroxychlorid auf das Silbersalz der β-Bromzimmtsäure erwies sich mithin als das α-Bromzimmtsäurechlorid.

In den beschriebenen Versuchen habe ich mich bemüht, alle Bedingungen zu umgehen, die eine Umwandlung der β-Modification in die α- hervorrufen könnten; und aus den Resultaten ergiebt sich, dass das eigentliche Chlorid der β-Bromzimmtsäure sich höchst wahrscheinlich nicht darstellen lässt.

4. α-Monobromzimmtsäureamid:
$C_6H_5 . C_3HBrO . NH_2$.

α-Säurechlorid wurde mit überschüssigem wässerigem Ammoniak übergossen, wobei unter geringer Wärmeentwickelung das flüssige, gelbliche Säurechlorid sofort zu einer weissen, amorphen Masse erstarrte. Diese feste Verbindung war in Alkohol sehr leicht löslich und wurde daher aus heissem Wasser umkrystallisirt in welchem Lösungsmittel sie sehr schwer löslich war. Aber nach und nach, bei häufigem Schütteln, löste sie sich auf; und beim längeren Stehen und Abkühlen schied sie sich wieder fast vollständig aus, und zwar in Form von äusserst dünnen Blättchen, die, in der Mutterlauge herumschwebend, ein schönes Farbenspiel zeigten. In compacter Form besassen diese Blättchen eine sehr helle, aber nicht ganz weisse Farbe und einen wunderschönen Perlmutterglanz und zeigten den Schmelzpunkt 118.5°. Nach abermaliger Umkrystallisation aus heissem Wasser veränderte sich der Schmelzpunkt nicht. Es

sei hier bemerkt, dass es zur vollständigen Auskrystallisation nöthig ist, die Lösung eine längere Zeit stehen zu lassen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0.1864 g. Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0.3269 g. Kohlensäure und 0.0645 g. Wasser.

2) 0.2649 g. Substanz lieferten 14 ccm. Stickstoff bei 16.5° unter 756.45 m. m. Druck.

3) 0.1651 g. Substanz lieferten 0.1371 g. Bromsilber.

4) 0.0839 g. „ „ 0.0690 g. „

Berechnet für	Gefunden				
C_9H_8BrNO	I.	II.	III.	IV.	
C 47.79	47.83				pCt.
H 3.54	3.84				„
N 6.19		6.11			„
Br 35.40			35.33	35.00	„

5. Darstellung von α-Bromzimmtsäurechlorid aus EINEM GEMENGE von α- UND β-BROMZIMMTSÄURE.

Da alle beide Säuren beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid dasselbe α-Säurechlorid geliefert hatten, schien es zweckmässig, zu bestimmen, ob nicht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Gemisch der beiden Säuren (wie diese aus der Lösung ihrer Kalisalze bei der Darstellung gefällt werden) das Chlorid sich würde gewinnen lassen, ohne dass vorher die zwei Säuren von einander getrennt werden müssten. Das völlig trockene Gemisch der α- und β-Säure wurde mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid gelinde erwärmt. Die Reaction hatte von selbst angefangen, aber um sie zu Ende zu führen, musste das Gemisch einige Zeit auf 50° oder 60° erhitzt werden, bis die Salzsäureentwickelung aufhörte. Aber während des Flüssigwerdens des Gemisches bildete sich in kleinen Mengen, ein leichter, hellfarbener, fester Körper, dessen Entstehung bei der Behandlung der reinen β- oder

α-Säure nie beobachtet war. Vielmehr entstand immer in letzterem Falle eine ganz klare Flüssigkeit, die goldfarbig war, während in jenem Versuche das flüssige Reactionsprodukt eine dunkelgrüne oder blaue Farbe besass. Zur weiteren Untersuchung dieses Produktes wurde das Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck vertrieben, wobei als Rückstand ausser dem festen Absatz eine dickliche, bläuliche Flüssigkeit blieb, die unter etwa 14 m. m. Druck bei 153—157° siedete. (Temperatur des Paraffinbades 185—190°). Das Destillat war klar und goldfarbig. Wegen des festen Absatzes im Kolben destillirte diese Verbindung zwar nicht sehr regelmässig, aber sie erwies sich doch durch diesen Siedepunkt und den Uebergang mit Wasser in die α-Säure als das nämliche Säurechlorid, welches aus den beiden einzeln für sich behandelten Säuren gewonnen worden war. Die Ausbeute war recht befriedigend.

B. Untersuchung der ersten Fraction bei der Trennung der α- und β-Säure,

Wie bereits erwähnt, entstand bei der Behandlung des Gemisches von α- und β-Säure (wie diese aus der Lösung ihrer Kalisalze bei der Darstellung gefällt werden) mit Phosphorpentachlorid, das α-Bromzimmtsäurechlorid; aber die Reaction verlief nicht ganz so glatt, wie ich erwartet hatte. Ich untersuchte daher das direkt gefällte Säuregemisch etwas genauer, wobei sich folgendes ergab:

Eine ganz klare Lösung der Kalisalze der zwei Säuren wurde mit sehr wenig Chlorwasserstoff versetzt. Die resultirende geringe Fällung war etwas bräunlich gefärbt und enthielt kleine Mengen von Verunreinigungen. Aus der von ihr abfiltrirten Lösung wurde sodann, durch weiteres Versetzen mit Salzsäure, eine zweite Fraction ausgefällt, während das Filtrat von ihr zur Gewinnung der übrigen α- und der β-Säure weiter be-

arbeitet wurde. Die für sich aufgehobene Fraction der α-Fällung war deshalb als von β-Säure vollständig frei anzunehmen, weil Letztere bekanntlich erst ausfällt, nachdem die α-Säure zum grössten Theil ausgeschieden ist. Sie wurde aus heissem Wasser, in dem sie sich nicht sehr schwer löste, umkrystallisirt und ausgewaschen. Den Schmelzpunkt fand ich zu meiner Ueberraschung bei etwa 260°. Die Verbindung zeigte auch sehr deutlich die Kaliumflamme. Es war klar, dass diese Fraction, die nach Glaser die α-Säure sein sollte, nicht die reine Säure, sondern vielmehr ein Kalisalz der Säure war, und zwar ein anderes, als das in der Lösung ursprünglich vorhandene; weil Letzteres in kaltem Wasser leicht löslich, Ersteres dagegen in seinem zuerst gefällten Zustande in kaltem Wasser unlöslich war.

Aber bei dem Auskrystallisiren aus heissem Wasser wurde bei Weitem nicht so viel von der Verbindung zurückgewonnen, wie aufgelöst war. Die Mutterlauge wurde deshalb bis zur Hälfte verdampft, aber es schied sich doch nichts weiteres aus. Die Verbindung krystallisirte ich zum zweiten Male aus heissem Wasser um, aber wieder wurde eine noch geringere Menge zurückgewonnen. Die Ausscheidung bestand aus feinen, weissen Nädelchen, die bei 129° schmolzen, und war mithin die α-Säure selbst, die durch Zersetzung des Kaliumsalzes entstanden war. Die Mutterlauge von allen beiden Umkrystallisationen wurden vereinigt und mit Salzsäure versetzt, die einen grossen, weissen Niederschlag verursachte. Die α-Säure war also bei der Umkrystallisation meistentheils als lösliches Kaliumsalz in Lösung geblieben. Wegen dieser Unbeständigkeit des zunächst gefällten Kalisalzes gegen heisses Wasser, konnte dasselbe also nicht gereinigt werden. Ich bestimmte jedoch in dem unreinen Salze den Kaliumgehalt und zwar mit folgenden Ergebnissen:

1) 0.1315 g. Substanz lieferten 0.0178 g. Kaliumsulfat.
2) 0.1347 g. „ „ 0.0201 g. „

Berechnet für $C_6H_5 . C_3HBrO_2K$		Berechnet für $C_6H_5 . C_3HBrO_2K$ / $C_6H_5 . C_3HBrO_2H$
K 14.72		7.93 pCt.
	Gefunden	
	I.	II.
	K 6.08	6.68 pCt.

Nach Glasers Vorschrift wurde dieses Salz der α-Säure in heisser, wässeriger Ammoniaklösung aufgenommen, aber der beim Abkühlen auskrystallisirende Körper erwies sich nicht nur ammoniak- sondern auch kaliumhaltig. Er lieferte nämlich beim Erwärmen mit Natronlauge eine Entwickelung von Ammoniak und gab dazu eine deutliche Kaliumflamme.

Uebrigens erwähnt Plöchl[1]), dass die von ihm und von Jutz[2]) dargestellte, der α-Bromzimmtsäure entsprechende α-Chlorzimmtsäure schwer lösliche, saure Kalium- und Ammoniaksalze bildet.

C. Darstellung und Untersuchung von Monobromzimmtsäurealkyläthern.

1. a. β-Bromzimmtsäureäthylester: $C_6H_5 . C_3HBrO_2 . C_2H_5$.

Schon vor mehreren Jahren berichtete Barisch[3]), er habe durch Auflösen von β-Bromzimmtsäure in Alkohol und Durchleiten von Chlorwasserstoff denselben Aethylester bekommen, den er aus der α-Säure bei gleicher Behandlung gewonnen habe, und zwar wäre dieser der Aether der α-Säure. Ferner habe er nicht nur nach Destillation des aus der β-Säure gewonnenen Esters, sondern auch aus dem undestillirten Produkt durch Verseifen die α-Säure bekommen. Daraus schloss

[1]) B. B. **15**, 1946.
[2]) B. B. **15**, 788.
[3]) J. pr. Ch. (2) **20**, 185.

Barisch. dass der Uebergang nicht durch die Hitze, sondern durch die Einwirkung der Salzsäure bewirkt worden wäre. Um diese Einwirkung des Chlorwasserstoffes zu umgehen, schlug er vor, Aethyljodid auf das Silbersalz der β-Säure einwirken zu lassen, in der Hoffnung, es würde ihm gelingen, den eigenen Ester der β-Säure zu bekommen.

Bekanntlich hat Anschütz[1]) nach diesem Verfahren ohne Schwierigkeiten die Alkyläther der Maleïnsäure darstellen können.

In der Literatur fand sich aber nichts über die Ausführung dieses von Barisch vorgeschlagenen Versuchs, und dies hat mich dazu bewogen, das Experiment selbst anzustellen. In der That gelang es mir, so den Aether der β-Bromzimmtsäure zu erhalten; allein Michael und Browne[2]) kamen mir mit der Veröffentlichung desselben Resultates zuvor.

Dem Vorschlage von Barisch gemäss wurde ein Glasrohr mit trockenem, β-bromzimmtsaurem Silber beschickt und Letzteres mit einem ziemlichen Ueberschuss Jodäthyl übergossen. Sobald das Aethyljodid mit dem Silbersalz in Berührung kam, trat die Reaction unter solcher Erwärmung ein, dass das Aethyljodid ins Sieden gerieth. Beim Schütteln des Rohrs kam eine Schicht einer dicken, goldfarbenen Flüssigkeit zum Vorschein, die oberhalb des ausgeschiedenen Jodsilbers ruhte. Damit aber die Umsetzung sich vervollständigte, wurde das Rohr zugeschmolzen und auf kurze Zeit im Wasserbade bei 60° erwärmt. Nachher wurde das dickflüssige Reactionsprodukt mit entwässertem Aether ausgezogen, und die Lösung durch Abdestilliren des Aethers im Wasserbade eingeengt. Diese concentrirte ätherische Lösung wurde sodann unter vermindertem Drucke und mittelst der Wärme der Hand weiter eingeengt, bis die Er-

[1]) B. B. **12**, 2282.
[2]) B. B. **20**, 550.

scheinung des Kochens vorüber und der Druck nach und nach bis 12.5 m. m. reducirt war, also bis aller Aether und das überschüssige Jodäthyl verjagt waren. Die gelbliche Farbe des Esters deutete auf das Vorhandensein von freiem Jod hin, und da die Möglichkeit vorlag, dass dasselbe etwa eine Umwandlung des Esters während der Destillation verursachen könnte, wurde der Aether mit metallischem Quecksilber geschüttelt um Jod zu binden. Dann nahm ich den Ester wieder in entwässertem Aether auf und filtrirte die Lösung in ein Fraktionskölbchen von dem Quecksilber ab. Hieraus wurde der Aether durch gelindes Erwärmen und unter vermindertem Drucke wieder vertrieben, und endlich wurde der Ester selber destillirt, was unter etwa 11.5 m. m. Druck (Temperatur des Paraffinbades 210°) bei 154—155.5° stattfand. Das Destillat war immer noch goldfarbig, nicht farblos wie die Aether der Maleïn- und Fumarsäure.

Sodann, ohne vorher diesen Aether zu verseifen um festzustellen, ob er ein Derivat der β- oder der α-Säure wäre, unterwarf ich ihn der Destillation unter gewöhnlichem Drucke im Graphitbade. Der Ester destillirte meistentheils bei 292.5—295.5°. Dieser Siedepunkt stimmte beinahe mit dem von Barisch für den Aethylester der α-Säure angegebenen, nämlich 290—292° überein. Michael und Browne geben für diesen α-Bromzimmtsäureäthyläther den Siedepunkt 289—290° Es schien wahrscheinlich, dass dieser Aether und nicht der Aether der β-Säure vorlag. Eine Probe wurde daher mit sehr concentrirter Kalilauge geschüttelt und zwar in der Kälte, um etwaige Ausspaltung von Bromwasserstoffsäure zu vermeiden. Die Verseifung erfolgte nicht sofort, erst nach mehrstündigem Stehen und wiederholtem Schütteln war sie beendigt. Das gebildete Kalisalz wurde in Wasser aufgenommen, und daraus die Säure durch verdünnten Chlorwasser-

stoff ausgefällt. Da die Wahrscheinlichkeit vorhanden war, dass die α- und nicht die β-Modifikation vorlag, wurde der weisse, flockige Niederschlag (der in dem Falle das bereits beschriebene, saure Kalisalz [B] sein müsste) in heisser Ammoniaklösung aufgenommen und auskrystallisirt. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene Krystallmasse in Wasser aufgelöst, und die freie Säure durch Ansäuren mit Chlorwasserstoff ausgefällt. Dieser weisse, flockige Niederschlag wurde schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt, und lieferte die für die α-Säure so charakteristischen, weiss glänzenden Nädelchen, die weiter bei 130—130.5° schmolzen und sich hierdurch als die α-Säure erwiesen.

Da kein Grund vorlag, anzunehmen, dass durch die Verseifung mit Alkali aus einem β-Derivat die α-Säure gebildet worden war, so lag es nahe, die Destillation des β-Aethers unter gewöhnlichem Drucke als Ursache der Umwandlung anzusehen. Ein solcher Verlauf der Reaction schien um so wahrscheinlicher, da Glaser[1]) angiebt, die freie β-Säure selbst gehe in die α- durch einfache Destillation über. Um daher zu bestimmen ob ursprünglich der β-Aether vorhanden gewesen war, oder ob von vornherein der Aether der α-Säure vorgelegen hatte, musste der Versuch wiederholt werden.

b. Zweiter Versuch, den β-Bromzimmtsäureäthylester darzustellen.

Diesmal wurden 20 g. β-bromzimmtsaures Silber über den Boden eines Kolbens ausgebreitet damit, bei der grossen Oberfläche, eine vollkommenere Kühlung erzielt würde, und der Kolben in kaltem Wasser gehalten. Die theoretisch anderthalbfache Menge portionsweise zugegebenen Jodäthyls wirkte, trotz der

[1]) Anm. 143. 336.

Abkühlung, sehr heftig auf das Silbersalz ein, so dass Ersteres ins Sieden gerieth. Das Produkt wurde, wie im vorigen Versuche, mittelst entwässerten Aethers ausgezogen, und der Aether nebst dem überschüssigen Jodäthyl unter vermindertem Druck durch sehr gelinde Wärme vertrieben. Durch die in der Kälte mit sehr concentrirter Kalilauge ausgeführte Verseifung lieferte der Aether eine Säure die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, länglich ausgezogene, flache, spröde Platten darstellte: sie besass ferner den Schmelzpunkt 119.5—120° und erwies sich hierdurch als die reine β-Säure. Es war klar, dass in dem ersten Versuche die Hitze der Destillation die Umwandlung bewirkt hatte. Damit aber nicht etwa vorhandene Spuren von freiem Jod diese Veränderung doch verursachen könnte, schüttelte ich den hellgoldfarbigen Aether lange Zeit mit Quecksilber, und erst nachdem Letzteres wieder entfernt war, unterwarf ich den Aether der Destillation. Er siedete unter etwa 10.5 m. m. Druck bei 151.5—153° (Temperatur des Paraffinbades 175—182°).

Das Destillat war vollständig klar und von unveränderter Farbe. Im Kolben blieb nur ein sehr geringer Rückstand zurück. Das Vergleichen des Siedepunkts des soeben beschriebenen Aethylesters mit dem des im ersten Versuche gewonnenen und beschriebenen Aethylesters, ergab, dass die zwei Aether bis nach der Destillation unter vermindertem Drücke offenbar identisch waren. Der im ersten Versuche gewonnene siedete unter 11.5 m. m. Druck bei 154—155.5°. Der im zweiten Versuche gewonnene siedete unter 10.5 m. m. Druck bei 151.5—153°.

Um diesen Ester mit dem von Michael und Browne[1]) beschriebenen β-Bromzimmtsäureäthylester zu vergleichen, destillirte ich ihn unter

[1]) B. B. 20. 550.

30 m. m. Druck, und zwar siedete er bei 176.5—177° (Temperatur des Paraffinbades 195—202°). Es blieb kein Rückstand im Kolben. Michael und Browne ermittelten den Siedepunkt des von ihnen beschriebenen β-Aethylesters unter 30 m. m. Drucke bei 173—174°. Der kleine Unterschied in diesen Zahlen rührte wahrscheinlich von kleinen Abweichungen in den Ausführungsbedingungen her. Nach der Destillation wurde der Aethylester wieder verseift, wobei die unveränderte, bei 118.5—119.5° schmelzende β-Säure entstand. Es lag also der Aethyläther der β-Bromzimmtsäure vor. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

1) 0.2551 g. Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0.4833 g. Kohlensäure und 0.1042 g. Wasser.

2) 0.1953 g. Substanz lieferten 0.1425 g. Bromsilber.

3) 0.1859 g. „ „ 0.1367 g. „

Berechnet für		Gefunden		
$C_{11}H_{11}BrO_2$	I.	II.	III.	
C 51.76	51.67			pCt.
H 4.31	4.54			„
Br 31.37		31.05	31.29	„

Es war jetzt klar, dass der Uebergang des im ersten Versuche beschriebenen Aethylesters erst während der Destillation unter gewöhnlichem Drucke stattgefunden hatte.

Nachdem dieser Aethylester als der der β-Säure festgestellt war, destillirte ich ihn unter gewöhnlichem Drucke um zu sehen, ob er dadurch wirklich in die α-Modifikation übergehen würde. Zu dem Ende erhitzte ich ihn in einem Graphitbade. Durch das Erhitzen veränderte sich die Farbe der Flüssigkeit ins Röthliche. Die Temperatur schwankte eine kurze Zeit zwischen 288.5° und 290.5° und stieg sodann höher, indem die Hauptmenge bei 293.5—295.5° überkam, wo die Temperatur beständig blieb bis die Operation zu Ende war. Die Destillation ging nicht ohne Zer-

setzung vor sich, was dadurch bewiesen wurde, dass eine kleine Menge Theer im Kolben zurück blieb, und das Destillat einen Stich ins Roth zeigte; auch wurde etwas Bromwasserstoff abgegeben. Offenbar war das Destillationsprodukt der Aethylester der α-Säure, und zwar in der Art entstanden, dass derselbe Uebergang in diese Modifikation sich vollzogen hatte wie in dem ersten Versuche.

Das Destillationsprodukt wurde dann in der Kälte verseift, und der durch Ansäuren des gebildeten Kalisalzes gefällte Niederschlag aus heisser Ammoniaklösung umkrystallisirt, dann in Wasser aufgenommen, und aus dieser Lösung durch Salzsäure die freie organische Säure ausgeschieden. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, stellte sie für die α-Säure so charakteristische, weisse Nädelchen dar, die sich factisch als die α-Säure durch ihren Schmelzpunkt 130—131° erwiesen.

Der β-Bromzimmtsäureäthylester war in den α-Bromzimmtsäureäthylester während der Destillation unter gewöhnlichem Drucke übergegangen.

Ich habe oben erwähnt, dass Michael und Browne mir mit der Veröffentlichung über den β-Bromzimmtsäureäthyläther zuvor kamen. Sie gaben jedoch keine Analyse an, und beobachteten nicht den Uebergang, durch Destillation unter gewöhnlichem Drucke, in den α-Bromzimmtsäureäthylester.

c. α-Bromzimmtsäureäthylester:
$C_6H_5 . C_3HBrO_2 . C_2H_5$.

Es wurde nun der auf obige Weise entstandene α-Bromzimmtsäureäthylester unter vermindertem Drucke destillirt. Er zeigte unter etwa 10 m. m. Drucke (Temperatur des Bades 185°) den Siedepunkt 159—160.5°. Das Destillat war nicht mehr röthlich, und sah genau so aus, wie der Aether der β-Säure, dickflüssig

und hellgoldfarbig. Im Kolben blieb ein ganz unbedeutender, krystallinischer Rückstand zurück, was darauf hindeutete, dass eine weitere Zersetzung in dem Aether bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke stattgefunden hatte. Um diese Zersetzungsprodukte, unbedeutend wie sie auch waren, zu entfernen, wurde der Ester zum zweiten Male unter denselben Bedingungen destillirt; allein die Operation wurde etwas langsamer ausgeführt. Er destillirte unter etwa 10 m. m. Druck (Temperatur des Paraffinbades 182°) bei 158.5—160.5°. Abermals blieb im Kolben ein ganz kleiner krystallinischer Rückstand. Um den von mir ermittelten Siedepunkt mit dem von Michael und Browne angegebenen Siedepunkt des α-Bromzimmtsäureäthylesters unter vermindertem Drucke zu vergleichen, unterwarf ich diesen aus β-Säureäthylester gewonnenen α-Säureäthyläther der Destillation unter demselben Drucke, wozu ich mich eines Graphitbades bedienen musste. Unter etwa 31 m. m. Druck destillirte er bei 185—190°.

Das Ergebniss war so stark abweichend von dem Siedepunkt, welchen Michael und Browne für den aus α-Säure, Alkohol und Salzsäure erhaltenen α-Bromzimmtsäureäthylester angeben, (nämlich unter 30 m. m. Druck bei 202°) dass ich die Destillation unter denselben Bedingungen nochmals ausführte und zum dritten Male wiederholte. Beidemal destillirte der Ester unter etwa 29.5 m. m. Druck bei 186.5—188.5°. Es siedete nicht die ganze Menge constant, aber der Hauptmenge nach war der Siedepunkt wie angegeben. Im Kolben blieb bei jeder Destillation ein ganz kleiner, krystallinischer Rückstand zurück. Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

1) 0.2632 g. Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0.5080 g. Kohlensäure und 0.1056 g. Wasser.

2) 0.2336 g. Substanz lieferten 0.4510 g. Kohlensäure und 0.0927 g. Wasser.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{11}H_{11}BrO_2$	I.	II.
C 51.76	52.63	52.65
H 4.31	4.45	4.40

Es erhellt aus diesen Verbrennungen, dass der analysirte α-Aethylester trotz der wiederholten, reinigungshalber ausgeführten Destillation unter vermindertem Drucke immer noch kein ganz reines Produkt war; und zwar deutete der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt darauf hin, dass der Aether bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke bis zu einem gewissen Grad in der Art eine Zersetzung erlitten hatte, dass Bromwasserstoff sich in kleinen Mengen unter Bildung von Phenylpropiolsäureäthylester abgespalten hatte. Es enthält nämlich der Phenylpropiolsäureäthylester 75.86% Kohlenstoff. Um dieses nicht ganz reine Produkt etwas näher zu untersuchen, in Bezug auf die darin enthaltenen Verunreinigungen, wurde eine Portion desselben verseift und die daraus entstandene, bei 130—131° schmelzende α-Säure verbrannt und zwar mit folgenden Ergebnissen:

1) 0.1912 g. Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0.3373 g. Kohlensäure und 0.0572 g. Wasser.

2) 0.1718 g. Substanz lieferten 0.3010 g. Kohlensäure und 0.0501 g. Wasser.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_7BrO_2$	I.	II.
C 47.57	48.10	47.78 pCt.
H 3.08	3.33	3.24 „

Diese Verbrennungen zeigen, dass der Kohlenstoffgehalt um ein Geringes höher war, als der für die reine α-Säure berechnete. Auch dieses Resultat scheint dafür zu sprechen, dass der durch Destillation des β-Bromzimmtsäureäthylesters unter gewöhnlichem Drucke entstandene α-Bromzimmtsäureäthyläther eine Spur Phenylpropiolsäureäthyläther enthielt.

2. a. β-Bromzimmtsäuremethyläther:
$C_6H_5 . C_3HBrO_2 . CH_3$.

Bei der Darstellung dieses Esters suchte ich die Reaction des Methyljodids auf das Silbersalz zu mässigen, weil ich fürchtete, dass die erzeugte Hitze eine Umwandlung der β- in die α-Modification verursachen könnte, oder wenigstens, dass das leicht flüchtige Methyljodid durch die Hitze zum Theil sich verflüchtigen würde ehe die Reaction zu Ende war. Zu diesem Zwecke wurde das Jodmethyl in entwässertem Aether aufgelöst, und mit dieser Lösung das in einem Kolben befindliche Silbersalz der β-Bromzimmtsäure übergossen. Eine Reaction liess sich nur in so fern wahrnehmen, als die Farbe des Salzes von weiss in gelblich überging. Da ich fürchtete, dass die Umsetzung nur sehr unvollkommen vor sich gegangen wäre, destillirte ich den Aether und das überschüssige Jodmethyl ab, um das Silbersalz, wenn nöthig, von Neuem mit Jodmethyl zu behandeln. Die zurückbleibende schwammartige Masse zog ich mit entwässertem Aether aus, um den etwa gebildeten Methylester zu gewinnen. Aber nach dem Abdampfen des Aethers war nur eine kleine Menge Ester da. Die feste Masse, die in den Exsiccator gestellt wurde, wollte nicht trocknen: sie nahm vielmehr eine eigenthümliche, kleisterartige Beschaffenheit an und wurde desshalb ohne Weiteres verworfen.

Ein besseres Ergebnis hatte ein zweiter Versuch, bei welchem, ohne Lösungsmittel, analog der Darstellung des β-Säureäthylesters, das Methyljodid direkt zu dem Silbersalz der β-Säure gegeben wurde. Obgleich das Salz in dünner Schicht auf dem Boden des Kolbens ausgebreitet war, Letzterer in kaltem Wasser gehalten und das Methyljodid unter Umrühren nur in kleinen Portionen zugegeben wurde, folgte trotzdem eine heftige Umsetzung. Die Produkte der Reaction waren eine gelbe, feste Masse und eine ähnlich gefärbte, dickliche Flüssigkeit, die vermittelst entwässerten Aethers aus-

gezogen wurde. Darauf wurden der zum Ausziehen und Auswaschen gebrauchte Aether und das überschüssige Methyljodid unter vermindertem Drucke verjagt, wonach eine dickliche, goldfarbene Flüssigkeit zurück blieb, die genau so aussah, wie der β- oder α-Säureäthyläther. Die nunmehr mittelst sehr concentrirter Kalilauge und sehr gelinder Wärme bewirkte Verseifung des gewonnenen Produktes lieferte eine, nach Umkrystallisation aus heissem Wasser, bei 119° schmelzende Säure, die sich hierdurch, sowie durch ihre Krystallisationsart als die β-Säure erwies. Die gelbe Farbe des Aethers deutete darauf hin, dass Spuren von freiem Jod vorhanden sein könnten, und um zu verhüten, dass solche durch die Hitze etwa eine Umlagerung bewirken könnten, wurde der Ester mit metallischem Quecksilber geschüttelt und dann wieder in Aether aufgenommen. Nachdem Letzterer verjagt war, destillirte der β-Methylester unter etwa 13 m.m. Druck bei 151—152° (Temperatur des Paraffinbades 178—180°). Das Destillat war immer noch vollständig klar und von unveränderter Farbe, und im Kolben blieben als Rückstand nur ein paar Tropfen einer dunkleren Flüssigkeit. Der Ester wurde jetzt nochmals mit concentrirter Kalilauge verseift und lieferte wie vorher die β-Säure bei 118.5—119° schmelzend. Bei der Elementaranalyse ergaben sich folgende Zahlen:

1) 0.2646 g. Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0.4857 g. Kohlensäure und 0.0907 g. Wasser.

2) 0.1552 g. Substanz lieferten 0.2845 g. Kohlensäure und 0.0553 g. Wasser.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_9BrO_2$	I.	II.
C 49.79	50.06	49.99 pCt.
H 3.73	3.81	3.96 „

Die Erfahrung hatte gelehrt [1. b.], dass der Aethylester der β-Bromzimmtsäure durch Destillation unter gewöhnlichem Drucke, eine Umwandlung in die

α-Modifikation erleidet, und es schien von Interesse zu ermitteln, ob auch der Methylester derselben Säure sich analog verhalten würde. Die Temperatur, bei der Destillation im Graphitbade, stieg rasch von 283° auf 287°, und von da an kam die Hauptmenge bei 287°—289° über. Erst als die Operation fast zu Ende war, stieg die Temperatur noch um einige Grade. Das Destillat war ein klein wenig trüb, und im Kolben blieb eine kleine Menge Theer zurück. Es fragte sich nun ob eine Umwandlung stattgefunden hätte, also ob der Methylester der α-Säure oder noch der der β-Säure vorläge. Die Verseifung in der Kälte mittelst starker Kalilauge bewies, dass die Umlagerung in der That vor sich gegangen war, indem eine bei 130.5° schmelzende Säure gewonnen wurde, also die α-Säure. Der β-Bromzimmtsäuremethyläther war, durch Destillation unter gewöhnlichem Drucke, in den α-Bromzimmtsäuremethyläther übergegangen.

b. α-Bromzimmtsäuremethyläther: $C_6H_5 . C_3HBrO_2 . CH_3$.

Unter etwa 13 m. m. Druck destillirte der aus dem entsprechenden Aether der β-Säure gewonnene α-Bromzimmtsäuremethylester bei 159.5—162° (Temperatur des Paraffinbades 188—190°). Zunächst wurde ein unbedeutender Vorlauf abfractionirt. Das Destillat war vollständig klar, dicklich flüssig und von blassgoldgelber Farbe, kurzum, es sah genau so aus wie der Methylester der β-Säure. Im Kolben blieb kein Rückstand. Den Aether verseifte ich nochmals und erhielt eine Säure die, ohne umkrystallisirt zu werden, bei 128.5—129.5° schmolz, also die α-Säure. Die Elementaranalyse des Esters ergab folgende Resultate:

1) 0.1954 g. Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0.3632 g. Kohlensäure und 0.0673 g. Wasser.

2) 0.2465 g. Substanz lieferten 0.4561 g. Kohlensäure und 0.0868 g. Wasser.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_9BrO_2$	I.	II.
C 49.79	50.69	50.46 pCt.
H 3.73	3.83	3.91 „

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass, analog mit dem Aethylester, eine geringe Zersetzung durch die Destillation unter gewöhnlichem Drucke eingetreten war. Diese Zersetzung war ferner in demselben Sinne vor sich gegangen wie bei dem Aethylester der Fall war, indem ein etwas zu hoher, und zwar ein ungefähr um denselben Prozentsatz zu hoher Kohlenstoffgehalt sich in dem Produkte ergab.

Was nunmehr die Ursache der Umwandlung der β-Bromzimmtsäurealkylester in die entsprechenden Ester der α-Säure anbelangt, so kann dieselbe in der hohen Temperatur liegen, die zur Destillation unter gewöhnlichem Drucke erforderlich war: oder sie kann darin liegen, dass die kleinen Mengen abgespaltenen Bromwasserstoffs diese Wirkung auf die übrige Menge Aether ausgeübt hatte. Wie vorhin angedeutet, lassen sich die etwas zu hohen Werthe für Kohlenstoff in den α-Säureäthern in der Art erklären, dass durch die zur Destillation unter gewöhnlichem Drucke nöthige Hitze, kleine Mengen von Bromwasserstoff aus den Bromzimmtsäureäthern sich ausgespalten hatten[1]), unter Entstehung von den entsprechenden Aethern der Phenylpropiolsäure. Und es ist leicht denkbar, dass der also gebildete Bromwasserstoff diese umlagernde Wirkung auf die übrige Menge β-Säureester ausüben könnte. Um so wahrscheinlicher scheint diese Erklärung, da bekanntlich die β-Säure selbst durch Kochen mit con-

[1]) Uebrigens beobachtete Barisch schon (J. pr. Ch. 20. 185) diese geringe Abspaltung von Bromwasserstoff.

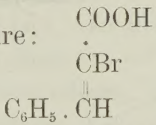
centrirter Jodwasserstoffsäure in die α-Säure übergeht, wie Glaser[1]) fand.

Schlussbetrachtungen.

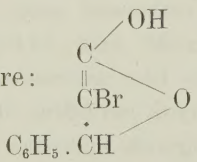
Die beiden Monobromzimmtsäuren zeigen eine grosse Analogie mit der Maleïn- und Fumarsäure, insofern die eine so leicht in die andere isomere Form übergeht, und zwar entspricht der Maleïnsäure die β-Bromzimmtsäure, und der Fumarsäure die α-Bromzimmtsäure. Aber nicht nur sind es die Säuren selbst, die diese Analogie zeigen, sondern, wie aus Anderer und meinen Arbeiten hervorgeht, erstreckt sich dieselbe auch auf die Derivate. Merkwürdig ist aber doch, dass während die Alkyläther der Fumarsäure niedrigere Siedepunkte besitzen wie die entsprechenden Alkyläther der Maleïnsäure, wie Anschütz[2]) gezeigt hat, die Siedepunkte der α-Bromzimmtsäurealkyläther höher liegen wie die der entsprechenden Aether der β-Säure.

Ob die Isomerie dieser Säuren, wie es vor Kurzem Anschütz[3]) und ich als möglich hingestellt haben, in einer verschiedenen Bindung der Sauerstoffatome in beiden Säuren beruht:

α-Bromzimmtsäure:



β-Bromzimmtsäure:



---

[1]) Anm. **154.** 146.
[2]) B. B. **12.** 2282.
[3]) B. B. **20.** 1382.

oder ob die Isomerie durch „geometrische Formeln“ nach Wislicenus[1]) interpretirt werden muss:

α-Bromzimmtsäure: $C_6H_5—C—H$ / $Br—C—CO\,.\,OH$

β-Bromzimmtsäure: $H—C—C_6H_5$ / $Br—C—CO\,.\,OH$

bleibt ferneren Untersuchungen zur Entscheidung vorbehalten.

[1]) a. a. O., Seite 15.

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Charles Card Selden, evangelischer Confession, Sohn des Eisenfabrikanten Samuel Selden [gest. 1882] und Caroline Mary geb. Perkins, unweit Erie, Pennsylvanien, Ver. St. N.-A., am 10. Febr. 1861.

In Erie besuchte ich die Elementar- und die höhere Schule, aber vom 16 bis zum 20. Lebensjahre musste ich, wegen eines Augenleidens, meine Studien aufgeben. Erst 1882 war ich im Stande sie wieder aufzunehmen und die Harvard Universität zu Cambridge, Mass. zu besuchen. Nach zweijährigem Studium daselbst kam ich nach Deutschland, wo ich ein Semester in dem Laboratorium des Prof. Fresenius zu Wiesbaden zubrachte, und bezog sodann die Universität Bonn, wo ich bis Herbst 1887 immatriculirt blieb. Während dieser Jahre habe ich mich hauptsächlich dem Studium der Chemie gewidmet, und in den letzteren Semestern vorliegende Arbeit ausgeführt.

Vorlesungen habe ich bei folgenden Herrn Professoren und Dozenten gehört: Cooke, Hall, Hill, Jackson, Lovering, Shaler, in Harvard; Fresenius, zu Wiesbaden; Anschütz, Clausius, Kekulé, Klinger, Laspeyres, Wallach, zu Bonn.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle, allen diesen meinen hochverehrten Lehrern meinen herzlichen Dank auszusprechen; ganz besonders dem Herrn Geheimrath Prof. Dr. Kekulé und Herrn Prof. Dr. Anschütz, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung ich vorliegende Arbeit ausführte, sowie dem Herrn Prof. Dr. Wallach, für die vielseitige Anregung, die mir von denselben während meines Studiums zu Theil geworden ist.